ZUR KENNTNISS

DER

AZOPHTALSÆURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

GUMAL HEMMANN

AUS NEUSTADT A. D. ORLA.

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1882.

Seinen lieben Eltern

in

dankbarer Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0112

Während nach den übereinstimmenden Angaben von Faust[1]) (aus dem Jahre 1869) und von Baeyer[2]) (aus dem Jahre 1877) bei der Reduktion der Nitrophtalsäure **in saurer Lösung** (Zinn und Salzsäure vergl. übrigens: Miller, Berl. Ber. 11, pag. 993) **nicht Amidophtalsäure** erhalten werden kann, sondern unter Abspaltung von Kohlensäure **Amidobenzoësäure** gebildet wird, haben Ad. Claus und O. May bei der Reduktion **in alkalischer Lösung** — durch Natriumamalgam oder Zink und Kalilauge leicht und glatt die Azophtalsäure[3]) darstellen können.

Claus und May geben in einer spätern Mittheilung[4]) an, dass bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf die von ihnen dargestellte Azophtalsäure ein gelbliches Pulver entstehe, welches in Wasser unlöslich, hingegen in Ammoniak und Natronlauge leicht und vollkommen mit brauner Farbe löslich sei. Es wird von ihnen angenommen, dass sich durch die Reduktion mittelst Zinn und Salzsäure aus der Azosäure eine Amidosäure gebildet habe.

Die nähere Untersuchung dieser neuen Verbindung nahm ich auf Veranlassung des Herrn Professor Claus auf.

---

[1]) Pogg. Annalen 160, pag. 57 ff.
[2]) Berl. Chem. Ber. X, pag. 125 und 1083.
[3]) Berl. Chem. Ber. XI, 762.
[4]) Berl. Ber. XIV, 1330.

Darstellung der Azophtalsäure.

Ich stellte mir meine Ausgangssubstanz, die Nitrophtalsäure, nach der von Claus und May[1]) gegebenen Vorschrift dar und zwar auf folgende Weise:

In ein Gemisch von 300 Ccm. rauchender Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,5 und 200 Ccm. rauchender Schwefelsäure werden unter Umrühren 100 Grm. käufliches, vorher zu einem groben Pulver zerriebenes Phtalsäureanhydrid eingetragen.

Das in einer Porcellanschale befindliche Gemisch wird 8 — 10 Stunden lang unter öfterem Umrühren auf dem Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten die entstandene feste, weisse Masse zerrieben, auf einen Glastrichter gebracht und die saure Flüssigkeit mittelst Saugapparat von der Krystallmasse getrennt.

Nach vollkommenem Absaugen wird die Krystallmasse in möglichst wenig Wasser gelöst, die Lösung bis zur Bildung einer schwachen Krystallhaut eingedampft und zum Krystallisiren gebracht.

Die erhaltenen Krystalle werden wiederholt umkrystallisirt, bis sie den Schmelzpunkt von **220° C.** zeigen, was gewöhnlich nach zweimaligem Umkrystallisiren erreicht wird.

Die Ausbeute bei der Darstellung der so erhaltenen Nitrophtalsäure beträgt circa 30% vom angewandten Phtalsäureanhydrid.

---

[1]) Siehe O. May, Inaugur.-Dissertat. Freiburg i. B. 1880.

Zur Reduktion der Nitrophtalsäure zu Azophtalsäure werden 100 Grm. der ersteren in Natronlauge gelöst und zu dieser Lösung nach und nach ein Amalgam aus 60 Grm. Natrium und 4 Kilo Quecksilber gefügt.

Die wässrige Lösung, welche sich tief braunroth gefärbt hat, wird vom Quecksilber getrennt und aus dem so erhaltenen azophtalsauren Natron mit concentrirter Salzsäure die Azophtalsäure als ein goldgelbes Pulver gefällt.

Nach dem Auswaschen und Trocknen dieses Pulvers resultirt die Azophtalsäure mit den von May angegebenen Eigenschaften.

Nachträglich wurden von mir Versuche angestellt, durch anderweitige Reduktionsmittel die Nitrophtalsäure in Azophtalsäure überzuführen. Zuerst verwendete ich Schwefelwasserstoff hierzu: Ich löste eine Quantität von Nitrophtalsäure in alkoholischem Ammoniak und leitete durch die Lösung längere Zeit, — auch unter Anwendung von Wärme, — Schwefelwasserstoff. Nachdem ich die Lösung eingedampft hatte, zog ich den Rückstand mit Wasser aus und versetzte die durch Filtriren vom abgeschiedenen Schwefel befreite Lösung mit Salzsäure, wobei sich auch nach längerem Stehen keine Spur von Azophtalsäure ausschied.

Die gleichen negativen Resultate erhielt ich bei der Anwendung von schwefelsaurem Eisenoxydul, welches ich längere Zeit in der Wärme auf eine wässrige Lösung der Nitrophtalsäure einwirken liess.

Reduktion der Azophtalsäure.

Zur Reduktion der Azophtalsäure verwendete ich anfangs metallisches Zinn und concentrirte Salzsäure, später Zinnchlorür in concentrirter wässriger Lösung.

In einen geräumigen, ungefähr 1 Liter haltenden Glaskolben werden 10 Grm. Azophtalsäure und ungefähr 5 Grm. metallisches Zinn gegeben und mit concentrirter Salzsäure übergossen. Das Gemisch wird hierauf sehr vorsichtig und langsam, unter fortwährendem Bewegen besonders im Anfang, erhitzt. Es tritt natürlich eine sehr lebhafte Reaktion ein, und durch den sich entwickelnden Wasserstoff entsteht ein starkes Aufschäumen der Mischung, wesshalb man den Kolben öfter vom Feuer nehmen muss, um die Reaktion durch Abkühlung etwas zu mildern.

Nachdem die Mischung zum ruhigen Kochen gekommen und der grösste Theil des Zinns gelöst ist, tritt eine sehr rasche Farbenveränderung des Pulvers ein und die goldgelbe Farbe desselben geht in eine hellschwefelgelbe über, wobei das Pulver scheinbar etwas voluminöser wird. Das Kochen wird nun, unter Ersetzen der verdampfenden Salzsäure fortgesetzt, bis sich das Zinn vollständig gelöst hat, dann das Pulver auf einem Filter gesammelt und so lange ausgewaschen, bis sich im Filtrat kein Zinn und keine Salzsäure mehr nachweisen lässt.

Rascher und bequemer geht die Reduktion der Azophtalsäure vor sich, wenn man an Stelle des Zinns und der

Salzsäure, Zinnchlorür in concentrirter wässriger Lösung anwendet.

Zu diesem Zwecke braucht man für 10 Grm. Azophtalsäure ungefähr eine gleiche Menge Zinnchlorür, bringt beide gemischt in einen Glaskolben und kocht mit Wasser.

Hierbei wird das unangenehme Aufschäumen vermieden und die Gefahr des Uebersteigens der Flüssigkeit ganz ausgeschlossen.

Nachdem sich das Zinnchlorür gelöst und die Mischung in's Kochen gekommen, tritt die Farbenveränderung des Pulvers sofort ein und die Reduktion ist jedenfalls somit vollständig vor sich gegangen; trotzdem setzt man unter Ersetzen des verdampfenden Wassers das Kochen fort, um den Zweifel an der Vollständigkeit der Reduktion vollkommen auszuschliessen.

Die Reduktion geht bei Weitem rascher vor sich, wenn die Azophtalsäure frisch dargestellt ist, am besten, wenn sie gut ausgewaschen, ohne getrocknet zu sein, zur Anwendung gebracht wird. Eine 2 Jahre alte Azophtalsäure erforderte eine viel längere Einwirkung der Reduktionsmittel, als frisch bereitete.

Das so erhaltene Reduktionsprodukt der Azophtalsäure stellt nach sorgfältigem Auswaschen und Trocknen ein leichtes, hellgelbes, geruch- und geschmackloses Pulver dar, welches sich weder in Wasser, noch in Alkohol oder Aether oder in einem Gemisch derselben löst.

Den Schmelzpunkt konnte ich nicht feststellen, da bei einer Temperatur von 350° C. noch keine Veränderung des Pulvers zu bemerken ist und erst bei höherer Temperatur ein Schmelzen desselben eintritt, wobei es in eine dunkelbraune Flüssigkeit übergeht und wobei unter Auftreten von Wasser und Kohlensäure ein sehr zartes, voluminöses Sublimat entsteht, dessen Eigenschaften ich später näher beschreiben werde.

Um eine vollkommen reine Säure zu erhalten, wird

am besten das weiter unten beschriebene reine Kaliumsalz der Säure in Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt.

In Analogie zu den Resultaten, die Peter Griess[1]) bei seiner Arbeit über Reduktionsprodukte der Nitrobenzoësäure erhielt, wäre zu erwarten, dass bei der Reduktion der Nitro- resp. Azophtalsäure entsprechende Derivate erhalten werden müssten. Wie sich jedoch herausgestellt, verhält sich die Azophtalsäure bei der Reduktion wesentlich verschieden von der Azobenzoësäure.

Peter Griess theilt mit, dass sich die Azobenzoësäure bei der Reduktion mittelst Zinn und Salzsäure von ungemein grosser Beständigkeit zeigt und dass erst nach mehrstündigem Kochen damit eine Reduktion bewirkt wird.

Das Resultat dieser Reduktion ist nach seinen Untersuchungen eine neue Amidosäure, von der sich ein Theil sofort in Form eines amorphen, unlöslichen Zinndoppelsalzes ausscheidet, ein anderer Theil aber, mit gleichzeitig gebildeter Amidobenzoesäure, in der Flüssigkeit gelöst bleibt.

Um die Säure rein zu erhalten, hat Griess das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt, das Filtrat zur Trockne verdampft, den Rückstand mit verdünntem Ammoniak aufgenommen und mit Essigsäure gefällt.

Um bei meinen Versuchen das etwaige Vorhandensein eines Reduktionsproduktes in dem vom unlöslichen Reduktionsprodukte abfliessenden, zinnhaltigen Filtrat nachzuweisen, verfuhr ich analog: fällte mit Schwefelwasserstoff das Zinn aus und dampfte das vom Schwefelzinn befreite Filtrat zur Trockne; es hinterblieben nur geringe Mengen Schwefel. In der Lösung war demnach ausser Zinnchlorür kein weiterer Körper enthalten.

---

[1]) Berl. Chem. Ber. VII. 2, pag. 1609.

Es hätte nun nur noch die gebildete Hydrosäure, verbunden mit Zinnchlorür zu einem Doppelsalz, im unlöslichen Pulver vorhanden sein können; da aber die Säure bei Versuchen ohne Rückstand verbrannte, war diese Annahme ausgeschlossen.

Es entsteht somit also bei der Reduktion der Azophtalsäure der Hauptsache nach nur ein einziges Reduktionsprodukt und zwar eine Hydrazophtalsäure, die sich aber wahrscheinlich, da die Reduktion bei Gegenwart von Säure stattfindet — analog dem Hydrazobenzol, welches bei Gegenwart von Säure sich in das isomere Benzidin und der von Griess dargestellten Hydrazobenzoësäure, die in eine Säure sich umgelagert, die man füglich als Benzidindicarbonsäure bezeichnen kann — im Augenblicke ihres Entstehens in eine Benzidintetracarbonsäure umlagert.

$$\begin{array}{l} HN\diagup C_6H_3<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} \\ | \\ HN\diagdown C_6H_3<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_2.NH_2<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} \\ | \\ C_6H_2.NH_2<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} \end{array} = C_{16}H_{12}N_2O_8.$$

Da sich die Säure in keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel weder in Wasser, noch Alkohol, Aether, Chloroform oder Eisessig löst, so bleibt zu ihrer Reinigung kein anderer Weg, als sie in das ziemlich leicht krystallisirende Kalisalz überzuführen, dieses durch mehrfaches Umkrystallisiren zu reinigen und daraus dann die **reine** Säure mit Salzsäure abzuscheiden.

Zu diesem Zwecke wird die rohe Säure mit einer Lösung von kohlensaurem Kali gesättigt und zwar so, dass dieselbe in einem Krystallisationsgefässe mit Wasser zu einem dünnen Brei angerieben, auf dem Wasserbade mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Kali versetzt

wird, bis die Säure vollkommen in Lösung gegangen ist und die so entstandene braune Lösung vollständig neutral reagirt.

Die neutrale Lösung des erhaltenen Kaliumsalzes wird nun zur Krystallisation gebracht und zwar wird sie zu diesem Zwecke auf dem Wasserbade so lange eingedampft, bis sich am Boden des Krystallisationsgefässes kleine Krystalle ansetzen. Ruhig bei Seite gestellt, scheidet dann die Flüssigkeit sehr schön ausgebildete Krystalle aus, die nach mehrmaligem Abwaschen mit Alkohol durch Umkrystallisiren rein erhalten werden.

In der ablaufenden braunen Mutterlauge ist nur noch eine geringe Menge des Salzes enthalten.

Die näheren Eigenschaften der erhaltenen Krystalle sind weiter unten beim entsprechenden sauren Kaliumsalz beschrieben.

Die Krystalle werden in einer grösseren Menge Wasser gelöst und aus dieser Lösung mittelst verdünnter Salzsäure unter Umrühren die Säure ausgefällt.

Die Lösung des Salzes wendet man desshalb in so verdünntem Zustande an, damit sich der Niederschlag nicht, wie es bei concentrirteren Lösungen geschieht, zu festen Massen zusammenballt, die sich dann nur noch mit sehr grosser Mühe auswaschen lassen.

Auf die soeben beschriebene Weise erhält man einen hellgelben, sehr voluminösen Niederschlag, den man, nachdem er sich durch längeres Stehen etwas zusammengesetzt, auf einem Filter sammelt und so lange mit Wasser auswäscht, bis in dem ablaufenden Filtrat sich kein Kalium und kein Chlor mehr nachweisen lässt.

Getrocknet stellt die so erhaltene Säure ein sehr feines, zartes Pulver dar, welches eine etwas hellere Farbe zeigt, als die, nach der Reduktion direkt erhaltene ungereinigte Säure.

Auch diese reine Säure schmilzt bei 350° C. noch nicht, und zeigt beim Erhitzen überhaupt dieselben Eigenschaften, wie sie oben für die ungereinigte Säure angegeben sind.

Analysen:

I. 0,4206 Grm. der reinen Säure gaben, vorher bei 110—120° C. längere Zeit getrocknet, 0,9146 Grm. $CO_2 = 0{,}2494$ Grm. C, entsprechend

59,29% C

und 0,1096 Grm. $H_2O = 0{,}01219$ Grm. H, entsprechend

2,89% H.

II. 0,4276 Grm. Substanz gaben 0,9248 Grm. $CO_2 = 0{,}2522$ Grm. C, entsprechend

59,68% C

und 0,1120 Grm. H_2O, entsprechend

0,01244 H = 2,9% H.

III. Zu einer Stickstoffbestimmung wurden 0,5073 Grm. Säure verbrannt. Daraus wurden erhalten 41,0 Ccm Stickstoff bei einer Temperatur von 22,5° C. und einem Barometerstand von 743,0 Mm.

Nach der Formel:

$$\frac{V \cdot (Ba' - w)}{Ba \cdot (1 + 0{,}00367 \cdot t)} \cdot 0{,}00125$$

berechnet sich der Stickstoff auf 0,449 Grm., entsprechend

8,85% N.

Aus den erhaltenen Resultaten der verschiedenen Analysen ergibt sich, dass bei der Reduktion der Azophtal-

säure gleich das Anhydrid der neuen Säure gebildet wird, von der Formel:

$$C_6H_2NH_2<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$$
$$|$$
$$C_6H_2NH_2<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O.$$

Um zu constatiren, dass nicht erst durch das Trocknen der Säure bei 110—120° C. das Hydratwasser weggeht und sich dadurch das Anhydrid bildet, setzte ich eine gewogene Menge der, nur längere Zeit an der Luft getrockneten Säure mehrere Stunden einer Temperatur von 110—120° C. aus. Es ergab sich hierbei, dass das Anhydrid schon vor dem Trocknen bei dieser Temperatur vorhanden war, da durch die erste Wägung nur ein minimaler Trockenverlust zu constatiren war, bei allen spätern Wägungen sich aber keine Gewichtsabnahme mehr zeigte.

Der Vergleich der für die Formel $C_{16}H_8N_2O_6$ berechneten Zahlen mit den Analysen ergibt:

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 59,25%	59,29%	59,68%
H = 2,46 „	2,89 „	2,90 „
N = 8,64 „	8,85 „	—

Salze.

Bei der Darstellung von Salzen aus dem Säureanhydrid zeigte es sich, dass dasselbe **für gewöhnlich nicht** in eine **4-basisch wirkende** Säure übergeht, sondern dass beim Behandeln mit kohlensauren Alkalien **nur eine anhydrische Bindung** unter Bildung eines, **nur zwei** Basicitäten entsprechenden, Salzes aufgelöst wird, während **die andere bestehen bleibt.**

Ob beim Behandeln des Anhydrid's mit einem **Ueberschuss** von **freien** Aetzalkalien ein wirklich neutrales Salz der **4-basischen** Benzidintetracarbonsäure isolirt werden kann, muss weiteren Versuchen vorbehalten bleiben. Beim Behandeln des Anhydrid's mit überschüssigem Ammoniak **in der Kälte** scheint ein solches Salz mit **$4NH_4$-resten** gebildet zu werden. Allerdings lässt sich dieses in **fester Form** nicht wohl fassen, denn beim Eindampfen geht es allmälig in eine sauere Verbindung mit nur einem Ammoniumrest über. — Aus einer mit Ammoniak in der Kälte gesättigten Lösung ist es mir aber einmal geglückt, das neutrale Silbersalz mit 4 Atomen Silber zu erhalten, dessen Analyse weiter unten angegeben ist.

Saures Silbersalz.

$C_{16}H_8N_2O_7Ag_2$.

Ein aus saurem Kaliumsalz durch Fällen einer Lösung desselben mittelst Silbernitrats erhaltenes Salz stellt ein sehr feines, hellgelbes Pulver dar, das sich unter der Einwirkung des Lichts, sowie beim Kochen mit Wasser leicht zersetzt.

Seine Reindarstellung ist sowohl mit vielen Schwierigkeiten, als auch Verlusten verknüpft; da dasselbe als ein äusserst feines Pulver ausfällt, geht dasselbe anfangs mit dem Waschwasser durch die Poren des Filters und später wenn sich die Poren des letzteren verstopft haben, ist ein Auswaschen nur noch sehr schwierig zu bewerkstelligen; obendrein muss das Salz noch sehr sorgfältig vor Licht und Staub geschützt werden.

Analysen:

0,3810 Grm. dieses vorsichtig getrockneten Salzes gaben beim Verbrennen: 0,4783 Grm. CO_2 = 0,13045 Grm. C, entsprechend

34,23% C

und 0,0605 Grm. H_2O = 0,00672 Grm. H, entsprechend

1,76% H.

Zur Bestimmung des Stickstoffs wurden 0,4776 Grm. des Salzes verbrannnt; es resultirte:

N = 23,6 CC,
Ba = 739,6^{Mm},
t = 23,0° C,
w = 20,880^{Mm},

woraus sich 0,02567 Grm. Stickstoff berechnen, entsprechend

5,37% N.

0,2355 Grm. des Salzes gaben nach dem Glühen 0,0910 Grm. metallisches Silber, entsprechend

38,21% Ag.

Berechnet:	Gefunden:
C = 34,65%	34,23%
H = 1,44 „	1,44 „
N = 5,03 „	5,37 „
Ag = 38,98 „	38,21 „.

Wird das Silbersalz erhitzt, so entsteht ganz in derselben Weise, wie beim Erhitzen der Säure, ein sehr lockeres feines, gelblichweisses, krystallinisches Sublimat, das sich vom Sublimat der Säure nur durch den höheren Schmelzpunkt, den es besitzt, unterscheidet und das desshalb jedenfalls als ein mit dem Sublimat der Säure identischer, nur reinerer Körper anzusehen ist.

Es schmilzt bei 295° C. (uncorr.), löst sich beim Kochen mit Alkalien langsam und wird aus solchen Lösungen durch Säuren unverändert wieder ausgefällt.

Die bei der Metallbestimmung des Silbersalzes sich ergebenden Verluste lassen sich dadurch erklären, dass das beim Erhitzen des Silbersalzes sich bildende Sublimat beim Austritt aus dem Tiegel, den man des Zutritts der Luft wegen nicht vollkommen verschliessen darf, Spuren des Silbersalzes mit sich fortreisst.

Neutrales Silbersalz.

$C_{16}H_8\dot{N}_2O_8Ag_4$.

Fällte ich eine Lösung des Säureanhydrids in Ammoniak mit Silbernitrat, so gelang es mir ein neutrales Silbersalz zu erhalten.

Dasselbe ist dem sauren Silbersalz äusserlich vollkommen ähnlich und stellt ein sehr feines, hellgelbes Pulver dar, welches sich sehr leicht durch die Einwirkung des Lichts, sowie durch Kochen mit Wasser zersetzt. 0,411 Grm. dieses Salzes gaben nach dem Glühen 0,223 Grm. metallisches Silber, entsprechend

54,25% Ag.

Nach der Formel $C_{16}H_8N_2O_8Ag_4$ ergibt sich:

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 54,70%	54,25%.

Saures Kaliumsalz.

Das saure Kaliumsalz entspricht der Formel:

$$C_{16}H_8N_2O_7K_2 + 5\,H_2O.$$

Dargestellt wird dasselbe auf ähnliche Weise wie das Natriumsalz, indem man auf dem Wasserbade die in Wasser vertheilte Säure mit kohlensaurem Kali sättigt und die vollkommen neutrale Lösung zur Krystallisation

bringt. Die erhaltenen Krystalle reinigt man durch mehrmaliges Umkrystallisiren.

Das saure Kaliumsalz krystallisirt in grossen, schön ausgebildeten, bernsteingelben, säulenförmigen Krystallen, die schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas verwittern und bei 110—120° C. ihr sämmtliches Krystallwasser verlieren. Das wasserfreie Salz ist sehr stark hygroscopisch.

Das Salz löst sich leicht in Wasser; die concentrirte Lösung besitzt eine gelbbraune Farbe.

Zur Krystallwasserbestimmung wurde das frisch bereitete Salz sorgfältig zwischen Fliesspapier getrocknet.

0,3425 Grm. von diesem lufttrockenen Salze ergaben, nach mehrstündigem Erhitzen auf 110—120° C. bis zum constanten Gewicht, einen Verlust von 0,063 Grm. = 18,39%.

Nach der Formel

$$C_{16}H_8N_2O\ 7\,Ka_2 + 5\,H_2O$$

ergibt sich:

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 17,88%	18,39%.

Zur Kaliumbestimmung wurde das bei der Krystallisationswasserbestimmung hinterbliebene trockene Salz mittelst Schwefelsäure in Ka_2SO_4 übergeführt; aus 0,2795 Grm. dieses Salzes wurden 0,1148 Grm. Ka_2SO_4 erhalten, entsprechend 0,0515 Grm. Kalium = 18,42%.

Berechnet:	Gefunden:
Ka = 18,70%	18,42%.

Neutrales Kaliumsalz.

Die Darstellung des neutralen Kaliumsalzes versuchte ich durch Vereinigen einer Lösung des sauren Salzes mit der berechneten Menge Kaliumhydroxyds. Es zeigen sich, nach Zusatz von Kalilauge zur Lösung des sauren Salzes, folgende Erscheinungen:

Die anfangs gelbbraune Lösung nimmt eine grüne Farbe an, die beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade immer dunkler wird. Krystalle werden nicht ausgeschieden, sondern nach fortgesetztem Eindampfen hinterbleibt schliesslich eine ganz dunkelgrüne harzige Masse, die sich leicht wieder in Wasser löst.

Diese Lösung scheidet mit verdünnter Salzsäure versetzt, schwarze harzige Flocken aus; mit Alkohol versetzt, lagert sich die ursprüngliche harzige Masse an den Wänden und am Boden des Gefässes wieder ab.

Saures Natriumsalz.

$C_{16}H_8N_2O_7Na_2$.

Zur Darstellung dieses Salzes wird die Säure in Wasser vertheilt, auf dem Wasserbade mit kohlensaurem Natron gesättigt. Es entsteht eine dunkelbraune Lösung, die beim Eindampfen keine, mit unbewaffnetem Auge wahrnehmbaren Krystalle ausscheidet, sondern das Natriumsalz als eine graue, schwammförmige Masse, aus mikroskopischen Nädelchen bestehend, absetzt. Eine grosse

Anzahl von Versuchen mit den verschiedensten Lösungsmitteln das Salz in grösseren Krystallen zu erhalten, misslangen.

Man muss in Folge dessen die erhaltene, voluminöse Masse, nachdem dieselbe durch Filtration von der Mutterlauge getrennt worden, zur Trockne verdampfen.

Nachdem man den trocknen Rückstand wiederholt aufgelöst und nach dem Eindampfen der Lösung die ausgeschiedene Masse jedesmal von der Mutterlauge wieder befreit, erhält man nach dem Trocknen derselben ein aschgraues Pulver, aus mikroskopischen Nädelchen bestehend, welches sich leicht in Wasser mit brauner Farbe löst und das saure Salz der Säure darstellt.

Eine Krystallwasserbestimmung ist nicht ausführbar, da das Salz ja nur durch Eindampfen der wässrigen Lösung zur Trockne zu erhalten ist.

0,2550 Grm. dieses Salzes gaben mit concentrirter Schwefelsäure im Tiegel erhitzt, nach dem vollständigen Verjagen der wiederholt zugesetzten Schwefelsäure 0,0925 Grm. Na_2SO_4 = 0,0299 Grm. Na, entsprechend

11,72% Na.

Nach der Formel $C_{16}H_8N_2O_7Na_2$ ergibt sich:

Berechnet:	Gefunden:
Na 11,94%	11,72%.

Ammoniumsalz.

$C_{16}H_8N_2O_7NH_4$.

Zur Darstellung des Ammoniumsalzes löst man die Säure in verdünntem Ammoniak und dampft die entstandene dunkelbraune Lösung mit einem geringen Ueberschuss von Ammoniak zur Krystallisation ein.

Wird die vollkommen neutrale Lösung eingedampft, so scheiden sich beim Eindampfen kleine braune Flocken aus, die auf Zusatz einer geringen Menge von Ammoniak sich wieder lösen.

Aus der nicht zu concentrirten Lösung erhält man sehr schön ausgebildete Krystalle von prismatischer Form, die an der Luft etwas verwittern und dadurch ihre bernsteingelbe Farbe und ihre Durchsichtigkeit etwas verlieren.

In Wasser lösen sie sich leicht wieder zu einer gelbbraunen Flüssigkeit.

Bei dieser Darstellungsweise entsteht trotz des Ueberschusses von Ammoniak stets ein Ammoniumsalz, in welchem nur eine Carboxylgruppe der Säure mit Ammoniak gesättigt ist.

Zur Bestimmung des Ammoniaks wurde aus 0,5727 Grm. des Salzes mittelst Natronlauge das Ammoniak in Freiheit gesetzt, abdestillirt und in Salzsäure aufgefangen. Durch Fällen des erhaltenen Chlorammoniums mit Platinchlorid wurden 0,3764 Grm. Platinsalmiak erhalten; entsprechend 0,02864 Ammoniak = 5,00%.

Berechnet:	Gefunden:
4,75%	5,00%.

Die Abwesenheit von Krystallwasser wurde dadurch constatirt, dass aus einer gewogenen Menge des Salzes mittelst Salzsäure das Säureanhydrid ausgefällt wurde. Die Differenz zwischen angewendetem Salz und erhaltenem Säureanhydrid entsprach der berechneten Menge des mit letzterem verbunden gewesenen $NH_3 + H_2O$.

Bleisalz.

$C_{16}H_8N_2O_7Pb$.

Das Bleisalz erhält man durch Fällen des sauren Kaliumsalzes mittelst Bleinitrates als ein schwefelgelbes, amorphes Pulver.

0,4340 Grm. davon gaben nach dem Erhitzen mit Schwefelsäure 0,224 Grm. Bleisulfat, entsprechend 0,1540 Grm. metallischen Blei's =

35,48% Pb.

Nach der Formel ergibt sich:

Berechnet:	Gefunden:
Pb = 35,96%	35,48%.

Mit der Darstellung und Untersuchung anderer Salze bin ich augenblicklich noch beschäftigt.

Die Reaktion der Alkalisalze des Säureanhydrid's auf Metallsalze ist eine verschiedene.

Zur Untersuchung verwendete ich eine verdünnte, vollkommen neutrale Lösung des Kaliumsalzes.

Die gelbe Lösung dieses Salzes gibt:

mit Natrium- und Ammoniumsalzen keinen Niederschlag, —

mit Chlorbaryum einen weissen, in kochendem Wasser etwas löslichen, —

mit Chlorcalcium einen gelben, amorphen, in Wasser unlöslichen, —

mit Eisenchlorid einen voluminösen, bräunlichen, —
mit Zinksulfat einen weissen, —
mit Cobaltnitrat einen blassröthlichen Niederschlag.
Quecksilberchlorid erzeugt einen weissen, —
Silbernitrat einen feinen, gelben, amorphen, —
Kupfersulfat einen grauweissen, voluminösen, —
Bleinitrat einen gelben Niederschlag. —

Zur Darstellung von Salzen habe ich gewöhnlich die neutral reagirende Lösung des sauren Kaliumsalzes verwendet.

Sublimat der Säure.

Wie schon oben erwähnt, liefert die von mir dargestellte Säure beim Erhitzen ein Sublimat. Da letzteres erst bei verhältnissmässig hoher Temperatur entsteht, setzt es sich sofort wieder am Rande des Sublimationsgefässes und am meisten auf der noch unzersetzten Säure selbst ab, wodurch es wieder mit letzterer in's Schmelzen geräth und zu Verlusten resp. zu geringerer Ausbeute Veranlassung gibt.

Um Verluste möglichst zu vermeiden, verfuhr ich auf folgende Weise:

In einem Sandbade umgab ich eine ganz flache Porcellanschale mit einer dünnen Schicht Sand und breitete in derselben eine nicht zu grosse Menge der Säure in dünner Schicht aus.

Ueber der Porcellanschale befestigte ich einen Glastrichter, der im Umfang etwas grösser als die Schale, so dass derselbe den Rand der Schale etwas überragte. Am Halsende des Trichters brachte ich eine grosse, an ihren beiden Polen mit Tubus versehene Glaskugel an. In dem oberen Tubus wurde ein lockeres Bäuschchen Watte festgehalten und durch den Kork desselben ragte eine Glasröhre, die mit einem Saugapparat verbunden war.

Wird nun der Saugapparat in Thätigkeit gesetzt, so entsteht dadurch vom Rande des Trichters aus ein sehr starker Luftstrom, der das lockere, sich bildende Sublimat mit fortreisst. In der grossen Glaskugel setzt sich dann dasselbe, da die obere Oeffnung mit Watte verschlossen ist, in sehr lockeren, gelblichweissen Flocken ab.

Auf letztere Weise erhielt ich eine bessere, wenn auch immerhin geringe Ausbeute, als wie beim einfachen

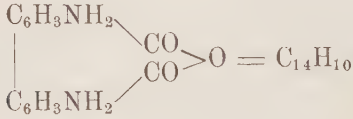
Sublimiren in einer Schale mit darüber gestülptem Trichter; auch ist das so erhaltene Sublimat von Verunreinigungen frei.

Beim einfachen Sublimationsverfahren lassen sich beim Wegnehmen des Sublimates Verunreinigungen von noch unzersetzter oder schon verkohlter Säure nicht vermeiden.

Das auf diese Weise unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser aus dem Säureanhydrid entstandene Sublimat stellt einen gelblich-weissen, aus sehr zarten, biegsamen, glänzenden Krystallnädelchen bestehenden Körper dar. Derselbe schmilzt bei 283° C. (uncorr.), löst sich nicht in Wasser, schwer in Aether, hingegen leichter in absolutem Alkohol. Mit verdünnten Alkalien in der Wärme behandelt, geht er langsam in Lösung und fällt aus diesen Lösungen, wenn dieselben nicht eingedampft werden, auf Zusatz von Säuren unverändert wieder aus.

Durch wiederholtes Auflösen des Sublimates in Aether oder in absolutem Alkohol und Umkrystallisiren aus diesen Lösungen erhält man dasselbe vollkommen rein. Durch die Reinigung bekommt dasselbe nur ein etwas helleres Aussehen, während der Schmelzpunkt sich nicht verändert.

Da sich beim Sublimiren des Säureanhydrides Kohlensäure und Wasser bildet, lag die Annahme nahe, dass sich unter Austritt von 2 Molekülen Kohlensäure aus 1 Moleküle der Tetracarbonsäure aus letzterer ein Dicarbonsäureanhydrid gebildet habe von der Formel:



$$= C_{14}H_{10}N_2O_3.$$

Zur Feststellung der Identität des Sublimates wurde dasselbe zunächst der Elementaranalyse unterworfen.

Analysen:

I. 0,2915 Grm. der reinen, vorher bei 110—120° C. getrockneten Substanz gaben: 0,7607 Grm. Kohlensäure = 0,2074 Grm. Kohlenstoff, entsprechend

71,11% C

und 0,0967 Grm. Wasser = 0,0107 Grm. Wasserstoff, entsprechend

3,87% H.

II. 0,2720 Grm. Substanz gaben: 0,7092 Grm. Kohlensäure = 0,1934 Grm. Kohlenstoff, entsprechend

71,47% C

und 0,0885 Grm. Wasser = 0,0098 Grm. Wasserstoff, entsprechend

3,63% H.

III. 0,5012 Grm. Substanz gaben 51,6 Ccm. Stickstoff bei einer Temperatur von 14° C. und 743,0 Mm. Barometerstand. Daraus berechnet sich der Stickstoff auf 0,05901 Grm., entsprechend

11,77% N.

IV. 0,3019 Grm. Substanz gaben: 34,2 Ccm. Stickstoff bei einer Temperatur von 27° C. und einem Barometerstand von 741,3 Mm.; berechneter Stickstoff = 0,0365, entsprechend

12,09% N.

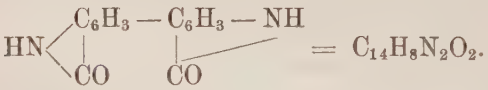
Diese Resultate stimmen mit den Zahlen, wie sie sich für das oben angegebene Anhydrid berechnen, nicht überein, denn dieses verlangt:

C = 68,57% (gef. 71,11% — 71,47%)
H = 3,57% (gef. 3,87% — 3,63%)
N = 10,00% (gef. 11,77% — 12,09%).

Die durch die Analysen gefundenen Procentzahlen setzen vielmehr einen Körper voraus von der empirischen Formel:

$C_{14}H_8N_2O_2$.

Die Unbeständigkeit des Sublimates und das eigenthümliche Verhalten desselben gegen Alkalien, dass wenn es in Alkalien gelöst wird und die entstandenen hellgelb gefärbten, neutralen Lösungen eingedampft worden, dieselben sich immer dunkler färben und wenn sie schliesslich zur Trockne gebracht werden, Salze hinterlassen, die eine wechselnde Menge von Alkali enthalten, führt zu der Annahme hin, dass sich beim Sublimiren des Säureanhydrides nicht nur 2 Moleküle CO_2 + 1 Molekül H_2O abgespalten, sondern dass die Anhydrisirung weiter gegangen und sich sogar bis auf die beiden Amidgruppen erstreckt habe, so einen Körper bildend von der Formel:



$= C_{14}H_8N_2O_2$.

Also ein Anhydrimid der Dicarbonsäure.

Der Vergleich dieser Formel mit den Analysen liefert folgende Resultate:

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 71,18%	71,11% —	71,47%
H = 3,39 „	3,63 „ —	3,87 „
N = 11,86 „	11,77 „ —	12,09 „.

Um die näheren Eigenschaften dieses Sublimates festzustellen, zunächst zu versuchen, ob vielleicht durch Einwirkung von Wasser unter geeigneten Umständen aus dem gebildeten Anhydrimid ein Hydrat zu erhalten sei, kochte ich dasselbe mehrere Stunden mit Wasser; doch hatte sich nach Verlauf dieser Zeit weder etwas von dem Sublimat gelöst, noch war mit letzterem eine bemerkbare Veränderung vorgegangen.

Ich liess nun Wasser unter Druck und bei höherer Temperatur auf das Sublimat einwirken, und schmolz je einen Gramm desselben mit 20 Cc. Wasser in Röhren ein und erwärmte dieselben im Explosionsofen anfangs auf 120° C. Nach mehrstündigem Erhitzen hatte das in den Röhren befindliche Wasser eine hellbraune Farbe angenommen, während der weitaus grösste Theil des Sublimates unverändert sich am Boden abgesetzt hatte.

Auf gleiche Weise beschickte Röhren setzte ich hierauf Temperaturen von 140°—160° –180° C. aus. In allen Fällen zeigten sich dieselben Resultate; durch die Erhöhung der Temperatur wurde keine Vermehrung des bei 120° C. in den einzelnen Röhren sich gelöst habenden Körpers erreicht.

Jedenfalls ist durch den Sauerstoff der in der Röhre enthaltenen Luft bei der angegebenen Temperatur und dem dadurch entstandenen Druck in der Röhre mit einem Theil des Sublimates eine Oxydation vor sich gegangen und dadurch der Körper entstanden, der sich in Wasser mit brauner Farbe löst. Die nähern Eigenschaften dieses letzten Körpers konnte ich nicht bestimmen, da die jedesmaligen Ausbeuten aus den einzelnen Röhren nur verschwindend klein sind.

Ich versuchte hierauf, den durch Anhydrisirung aus den Amidgruppen entstandenen Imidgruppen, sowohl einer einzelnen, als auch beiden zugleich je ein Atom Natrium zu substituiren. Ich verfuhr zu diesem Zwecke auf folgende Weise: Ich löste eine bestimmte Menge des reinen Sublimates in absolutem, vollständig wasserfreien Alkohol, ebenso eine, für die Menge des Sublimates berechnete, einem resp. zwei Atomen entsprechende Menge Natrium und vereinigte beide Lösungen. Anfangs ist, ausser dass sich die Flüssigkeit etwas gelber färbt, keine Einwirkung zu bemerken. Nach dem langsamen Verdunsten des Alko-

holes aber fällt nach und nach das Sublimat aus der Lösung unverändert wieder aus.

Ebenso verhielt sich die Lösung, wenn dieselbe in Röhren eingeschlossen und einer höhern Temperatur ausgesetzt wurde.

Es wirkt also Natron in wasserfreien Lösungen gar nicht auf das Sublimat ein.

Gleiche negative Resultate erhielt ich, wenn ich auf das Sublimat in ätherischer Lösung metallisches Natrium einwirken liess.

Setzt man jedoch den vereinigten alkoholischen Lösungen des Sublimats und des Natriumalkoholat's Wasser zu, so tritt sofort eine Einwirkung ein: Die Lösung färbt sich anfangs dunkelgelb und nimmt nach und nach beim Eindampfen eine immer dunklere Farbe an, die schliesslich in dunkelbraun übergeht.

Verschiedene Versuche, aus dieser Lösung Krystalle zu erhalten, misslangen; ich musste desshalb, um das Natriumsalz zu erhalten, die Lösung zur Trockne verdampfen. Es hinterbleibt so eine dunkle Masse, die zerrieben ein dunkelbraunes Pulver darstellt, welches sich in Alkohol und Wasser leicht mit braunrother Farbe löst.

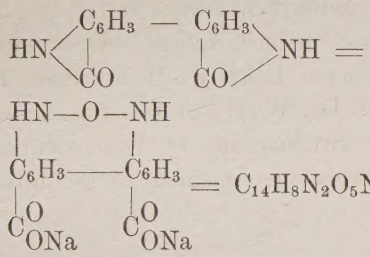
Zu Natriumbestimmungen verwendete ich:

I. 0,5025 Grm. dieses vorher bei 110—120° C. längere Zeit getrockneten Salzes, erhitzte mit Schwefelsäure und erhielt daraus 0,2140 Grm. Na_2SO_4 = 0,0693 Grm. Na, entsprechend
13,79% Na.

II. 0,4785 Grm. Substanz, woraus ich 0,200 Na_2SO_4 erhielt = 0,0647 Grm. Na, entsprechend
13,52% Na.

Die Lösung dieses Natriumsalzes gibt mit Silbernitrat einen dunkelbraunen, sich rasch zersetzenden Niederschlag, während Chlorcalcium und Chlorbaryum keine Niederschläge erzeugen.

Die auffallende Erscheinung des immer Dunklerwerdens der anfangs durch Zusatz von Wasser zu den vereinigten alkoholischen Lösungen von Sublimat und Natron erhaltenen gelben Flüssigkeit beim Eindampfen, veranlasst zu der Annahme, dass durch die Einwirkung der Luft eine Veränderung eintrete und zwar jedenfalls eine Oxydation auf die Weise, dass die, bei der Bildung eines Salzes aus dem Hydrimid freiwerdenden, beiden Werthigkeiten durch ein Atom Sauerstoff in Anspruch genommen werden:



$$= C_{14}H_8N_2O_5Na_2.$$

Die aus dieser Formel berechnete Natriummenge, verglichen mit den durch Analysen gefundenen, ergibt:

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
13,84% Na	13,79%	13,52% Na.

Versetzt man eine nicht zu concentrirte Lösung dieses Natriumsalzes mit verdünnten Säuren, so scheidet sich ein flockiger, braunrother, sehr voluminöser Körper aus, der getrocknet ein dunkelbraunes Pulver darstellt, das bei circa 235° C. sich aufbläht und schmilzt. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol mit braunrother Farbe, schwerer in Aether. In Krystallen konnte ich diesen Körper bis jetzt nicht erhalten, wie ich auch seine näheren Eigenschaften noch nicht feststellen konnte, da bei der Reinigung desselben nur eine äusserst geringe Ausbeute zu erhalten ist.

Die Versuche zur Feststellung der Zusammensetzung dieses Körpers durch Analysen werden von mir noch fortgesetzt.

Die in Vorstehendem beschriebenen Untersuchungen sind im chemischen Laboratorium der Universität Freiburg auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Claus ausgeführt worden.

Am Schlusse meiner Arbeit sei es mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. Claus, sowie Herrn Prof. Dr. Willgerodt für die mir während meiner hiesigen Studien in so liebenswürdiger Weise ertheilten Unterweisungen meinen tiefgefühlten Dank zu sagen.

Freiburg i. B., März 1882.

Der Verfasser.